



TITLE:

# III-V,III-VI半導体化合物の結合力と フォノン分散曲線

AUTHOR(S):

加賀屋, 弘子; 相馬, 俊信

---

CITATION:

加賀屋, 弘子 ...[et al]. III-V,III-VI半導体化合物の結合力とフォノン分散曲線. 物性研究 1984, 41(6): 457-472

ISSUE DATE:

1984-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91236>

RIGHT:

### III-V, II-VI 半導体化合物の結合力と フォノン分散曲線

秋田大学・鉱山学部・共通講座 加賀屋弘子・相馬俊信

(1984年1月31日受理)

#### 要 旨

擬ポテンシャル法に基づいた共有結合性に加えて、イオン結合性も部分的に含む結合力が、正四面体的配置をとる化合物に関して提案される。電荷移動による有効イオン電荷は、実験上の長波長極限での光学フォノン振動数の分離から導びかれる。数値計算は、AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe の13の化合物についてなされる。イオン結合性に関して得られた寄与は全結晶エネルギーにとっては非常に小さく、体積弾性率に対しては認められる。求められたフォノン分散曲線は、長波長極限での光学フォノン振動数の分離を除いてパラメータを合わせなかったにもかかわらず、実験値と定性的に良く一致する。AlP と AlAs に対するポテンシャルパラメータ、有効イオン電荷とイオン結合性の割合は、AlP と AlAs の中性子散乱データやバンド計算に関する実験値がないにもかかわらず、AlSb と他の正四面体的配置をとる III-V 化合物から概算される。AlP と AlAs の結晶エネルギーに関する数値は、実験値と良く一致し、フォノン分散曲線と体積弾性率に関して得られた結果はこれらの化合物の格子振動と非調和性の研究に役立つ。

#### § 1 序 論

最近、正四面体的配置をとる III-V, II-VI 共有結合半導体の熱物性や弾性に関する非調和効果は、高圧物性の分野における興味ある課題である。単純金属の場合と異なって、擬ポテンシャル法に基づくいわゆる二次の摂動論の機構における理論的取扱いは、これらの結晶に関しては不十分である。特に、エネルギー間隙は実験値と一致せず、格子振動は不安定になる。問題の本質は、これら結晶の共有結合性に密接に関係している。Heine と Jones [1] は、主な擬ポテンシャル Fourier 成分  $V(111)$  が、単純金属よりもこれらの結晶において大きい事

と, Fermi 面に対応する Jones 帯の面で大きなエネルギー間隙があるという二つの事実を考慮し, 高次の摂動項の効果は IV 族元素の実験的なエネルギー間隙と共有結合電荷を生ずる事を示した。Heine と Jones の Jones 帯の機構におけるこの取扱いは, 主に IV 族元素に対して高次の摂動論で, Weaire [2], Inglesfield [3], Morita 他 [4], Soma-Morita [5, 6], Krasko-Makhnovetskii [7, 8] による研究に使用されている。更に, 我々 [9] はダイヤモンド型からジंकブレンド型への結晶構造の複雑化と個々の異なったイオンのモデルポテンシャルの決定の両方を考慮して, 正四面体的配置をとる共有結合性化合物へと我々の以前の取扱いを拡張した。凝集エネルギーと体積弾性率の静的特性に関して得られた数値結果は, 実験値と良い一致を見た。

正四面体的配置をとる共有結合性化合物のフォノン分散曲線のデータは, 中性子非弾性散乱実験から広範囲に得られてきた。他方, これらの化合物の格子振動の理論的研究は, 剛体イオンモデル (RIM), 殻モデル (SM) や結合力モデル (VFM) 等の様な現象論的パラメータモデルにほとんど基づいている。これらの取扱いの再録は Kunc 他 [10] によって引用されており, そして, その後の発展によって, deformable bond 近似 (DBA), overlap valence shell モデル (OVSM), bond bending force モデル (BBFM) の様な拡張されたモデルがもたらされた。そして, 結合電荷モデル (BCM) と誘電モデル (DM) の両方は, 固体電子論の第一原理から提案されるが, これらのモデルは, いくつかのフォノン振動数の数値に適合させるパラメータを含む。

GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe のフォノン曲線に関する以前の理論的な研究に関して, 我々は次の様に該当するモデル (略記) と共に参照する。GaP に関して, Vandevyver-Plumelle [11] (RIM), Yarnell 他 [12] (SM), Kunc 他 [13] (DBA), Borchers 他 [14] (OVSM), Kushwaha-Kushwaha [15] (BBFM), GaAs に関して, Dolling-Waugh [16] (SM), Kunc 他 [13] (DBA), Rustagi-Weber [17] (BCM), Altschuler 他 [18,19] (DM), GaSb に関して, Farr 他 [20] (SM), InP に関して, Vandevyver-Plumelle [11] (RIM), Borchers-Kunc [21] (OVSM), Kushwaha-Kushwaha [15] (BBFM), InAs に関して, Orlova [22] (RIM), Borchers-Kunc [21] (OVSM), Charles 他 [23] (OVSM), InSb に関して, Price 他 [24] (SM), Kunc 他 [13] (DBA), Borchers-Kunc [21] (OVSM), Kushwaha-Kushwaha [25] (BBFM), ZnS に関して, Vandevyver-Plumelle [11] (RIM), Bergsma [26] (SM), Vegelatos 他 [27] (VFM), Kunc 他 [13] (DBA), Altschuler 他 [18,19] (DM), ZnSe に関して, Hennion 他 [28] (RIM), Kunc 他 [13] (DBA), Kushwaha-Kushwaha [15] (BBFM), ZnTe に関して, Plumelle-Vandevyver [2

9] (RIM), Vegelatos 他 [27] (VFM), Kushwaha-Kushwaha [15] (BBFM), そして, CdTe に関して, Plumelle-Vandervyver [29] (RIM), Rowe 他 [30] (SM), Kushwaha-Kushwaha [15] (BBFM) である。

AlSb のバンド構造は, Cohen と Bergstresser [31] によって擬ポテンシャル法で研究され, そして, AlP と AlAs のは報告されていない。加えて, バンド構造の計算自体から得られた情報を使って, 凝集エネルギー, 体積弾性率や格子振動の様な静的な構造特性や動的な性質を得るのは容易ではない。AlSb [32] の二, 三のフォノン振動数だけが, 観測された赤外線格子帯からもたらされる。AlP, AlAs と AlSb の格子振動についての理論的研究は, 剛体イオンモデル, 殻モデルや結合力モデル等の様な現象論的パラメータモデルを用いてすら報告されていない。

現象論的パラメータモデルでは, 適合パラメータの減少が主な目的であり, 異った環境下で生じるパラメータに関する影響は, 明らかではない。我々の目的は, 実験によるフォノン曲線を再現する事だけでなく, 圧縮下での格子振動を研究する事にある。それ故, 我々は, 出来る限り第一原理から正四面体的配置をとる化合物の格子振動を定式化する。以前, 我々 [5, 33, 34] は, 金属結合性による共有結合力の範囲内で, IV 族結晶の格子振動を研究した。本研究では, 我々は長波長極限の光学モードの実験的振動数の分離に本質的である部分的なイオン結合性相互作用を含むことによって, 我々の以前の取扱いを拡張する。更に, 我々は III-V, II-VI 族共有結合性化合物の格子振動を定式化し, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe に関して, 大気圧下でのフォノン曲線の数値計算に適用する。

## § 2 結合力と静的性質

金属結合性に基づく共有結合力の枠組みの中で, 我々は格子点にあるイオンと一原子当り 4 個の価電子を持つ価電子気体からなる結晶を考える。我々の以前の取扱い [9] で, ジングブレンド型結晶の一原子当りの全エネルギー  $E^{(\text{cov})}$  は,

$$E^{(\text{cov})} = E_i + E_0 + E_1 + E_2 + E_{\text{cov}} \quad (1)$$

と与えられる。(1) において,  $E_i$ ,  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ , 及び  $E_{\text{cov}}$  は, それぞれマードルングエネルギー, 自由電子のエネルギー, 擬ポテンシャルについての一次, 二次及び三次, 四次に相当する高次の摂動項からの寄与である。それぞれの項の詳細な説明に関しては, 我々の研究 [9]

を参照されたい。格子振動に関する我々の以前の取扱い〔5, 33, 34〕をダイヤモンド型結晶からジंकブレンド型化合物へ直接拡張するとき、我々は次の困難に直面する。共有結合力のみを考慮するならば、 $\Gamma$ 点の対称点はこの点の音響モードと同様に光学モードの三重縮退をもたらす。共有結合性結晶に関して、若干のイオン結合性が $\Gamma$ 点からずれると直ぐに対称性を破る事が、Yarnell 他〔12〕によって示された。電荷移動による有効イオン電荷 $Z_{\text{eff}}$ の導入によって、長波長極限の光学モードの振動数の分離は

$$(\nu_{\text{LO}}^{\Gamma})^2 - (\nu_{\text{TO}}^{\Gamma})^2 = \frac{16\pi Z_{\text{eff}}^2 e^2}{a_0^3 \bar{M}} \quad (2)$$

で与えられ、 $\bar{M}$ はジंकブレンド型格子の異なる原子量 $M_1, M_2$ からなる換算質量( $1/\bar{M} = 1/M_1 + 1/M_2$ )であり、 $a_0$ は格子定数である。IV族共有結合性結晶には電荷移動がなく、この場合分離効果はない。

我々は、フォノン振動数 $\nu_{\text{LO}}^{\Gamma}$ と $\nu_{\text{TO}}^{\Gamma}$ の実験データを使って $Z_{\text{eff}}$ を決定し、表1に得られたデータを示す。使われた実験データは、AlSbに関しては〔32〕, GaPに関しては〔14〕, GaAsに関しては〔16〕, GaSbに関しては〔20〕, InPに関しては〔35〕, InAsに関しては〔23〕, InSbに関しては〔24〕, ZnSとZnTeに関しては〔27〕, ZnSeに関しては〔28〕,

表1

	$Z_{\text{eff}}$	$f_i$	$x(\%)$
AlP	0.68	0.29	1.9
AlAs	0.64	0.27	1.7
AlSb	0.599	0.25	1.5
GaP	0.756	0.33	2.4
GaAs	0.569	0.31	1.4
GaSb	0.524	0.26	1.1
InP	0.803	0.42	2.7
InAs	0.707	0.36	2.1
InSb	0.612	0.32	1.6
ZnS	0.879	0.62	2.9
ZnSe	0.782	0.63	2.3
ZnTe	0.773	0.61	2.2
CdTe	0.867	0.72	2.8

CdTe に関しては〔30〕による。 $Z_{\text{eff}}$  の同様の決定は, ZnTe と CdTe に関して Plumelle-Vandervyver〔29〕, InSb と ZnSe に関して Kushwaha-Kushwaha〔25〕 によって採用されているが, それらの手続きは多数の適合出来るパラメータを持つ力定数モデルであり, 根本的に我々の取扱いと異っている。表 1 で, Phillips〔36〕による電気陰性度と誘電特性に係するイオン性度  $f_i$  も又示される。 $Z_{\text{eff}}$  と  $f_i$  の間の関係には正当な背景は無いが, 表 1 の定量的結果は, Ⅲ-V 族化合物に関して, 弱い一次の相関を示す。

我々は, 我々の取扱いに本質的な AIP と AlAs に関する数個のパラメータの決定について述べる。第一に, 空殻半径に対応するモデルポテンシャルのパラメータ  $r_c^i$  ( $i=1$  のとき Al,  $i=2$  のとき P, As, Sb) は, バンド計算から補間した擬ポテンシャル形状因子の最初の零点から決定された。AlAs に関して, Cohen-Bergstresser〔31〕によるバンド計算が使われた。我々は, AlSb と同様に AIP と AlAs に関して  $r_c^1$  の同じ値を採用する。なぜならば, AlSb から得られた  $r_c^1$  の値は金属 Al のとほとんど等しく, Al に関するパラメータ  $r_c^1$  の電子密度の依存性は認められない。更に, 我々は, GaP 又は GaAs〔37〕に関するものと同様に AIP 又は AlAs に関して  $r_c^2$  の同じ値を使う。なぜならば, AIP 又は AlAs の電子密度は GaP 又は GaAs のとほとんど等しいためである。第二に, 我々は, 長波長極限での光学モードの振動数の分離をもたらすために電荷移動による有効イオン電荷を決定しなければならない。しかしながら, 我々は, フォノン振動数  $\nu_{\text{LO}}^{\Gamma}$  と  $\nu_{\text{TO}}^{\Gamma}$  の実験値がないので, 直接に AIP と, AlAs の  $Z_{\text{eff}}$  を得られない。我々は,  $Z_{\text{eff}}$  と  $f_i$  の間の一次の相関を使って AIP と AlAs の  $Z_{\text{eff}}$  を概算する。AIP と AlAs に関して得られた有効イオン電荷  $Z_{\text{eff}}$  の数値結果は, 他の化合物と共に示される。

イオン結合性の枠組みの中で, 格子点にある正と負のイオンからなる結晶を考える。結晶系の原子当りの全エネルギー  $E^{(\text{ion})}$  は, 荷電イオン間の静電 Coulomb エネルギー  $E_{\text{es}}$  と短距離的斥力エネルギー  $E_r$  の和として通常表わされる。正四面体的配置をとる原子当りの全結晶エネルギーは, 共有結合からの寄与〔9〕から得られ, 実験値と良く一致するが, 一方, 部分的なイオン結合性の寄与は, 長波長極限における観測された光学フォノン振動数の分離を再現するために必要である。それゆえ, 我々は, 重み  $1-x$  を持つ主たる共有結合力と, 重み  $x$  を持つ部分的なイオン結合力の和として, 正四面体的配置をとる化合物の結合力を仮定する。イオン結合性の重み  $x$  は, 対応する寄与の比  $E^{(\text{ion})}/E^{(\text{cov})}$  として又は支配的な項の比  $E_{\text{es}}/E_i$  として決定される。

電荷イオン間の静電 Coulomb エネルギー  $E_{\text{es}}$  は, 有効イオン電荷  $Z_{\text{eff}}$  を導入する事によって得られ,

$$E_{es} = -\alpha' \frac{Z_{\text{eff}}^2}{a_0} \quad (3)$$

で与えられ,  $\alpha'$  はイオン結合状態におけるマードリング定数で, ジンクブレンド型格子に関して荷電数に依らず 3.78292 である。短距離的斥力エネルギー  $E_r$  は, 二つのパラメータ  $\lambda$  と  $\rho$  で

$$E_r = \frac{\lambda}{2} \sum_{h=h_1} e^{-h/\rho} \quad (4)$$

の様に与えられ, 最も単純な最近接近傍の相互作用として表わされる。但し,  $h_1$  はジンクブレンド型格子の最近接原子間距離であり,  $\sqrt{3} a_0/4$  である。イオン結合状態で零圧力条件  $\Delta p \equiv x \cdot p^{(\text{ion})} = 0$  を保つことによって, 我々は全結晶エネルギーと体積弾性率へのイオン結合

表2 結晶エネルギー (Rydberg 単位)

	calculated					observed
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	[38-41]
AlP	- 8.821	- 8.809	- 8.913	- 8.898	- 8.932	- 8.785
AlAs	- 8.505	- 8.501	- 8.603	- 8.591	- 8.634	- 8.523
AlSb	- 7.799	- 7.798	- 7.890	- 7.898	- 7.945	- 7.740 ~ - 7.756
GaP (I)	- 8.898	- 8.891	- 8.996	- 8.980	- 9.016	- 8.884 ~ - 8.892
GaP (II)	- 8.937	- 8.926	- 9.035	- 9.019	- 9.055	
GaAs (I)	- 8.598	- 8.590	- 8.701	- 8.689	- 8.732	- 8.628 ~ - 8.636
GaAs (II)	- 8.622	- 8.618	- 8.728	- 8.716	- 8.760	
GaSb (I)	- 7.913	- 7.914	- 8.009	- 8.016	- 8.064	- 7.860
GaSb (II)	- 7.898	- 7.902	- 7.997	- 8.005	- 8.052	
InP	- 8.709	- 8.705	- 8.806	- 8.802	- 8.845	- 8.704
InAs	- 8.511	- 8.510	- 8.616	- 8.619	- 8.670	- 8.448
InSb	- 7.699	- 7.707	- 7.793	- 7.813	- 7.868	- 7.676
ZnS (I)	-11.399	-11.383	-11.562	-11.535	-11.601	-11.404 ~ -11.408
ZnS (II)	-11.162	-11.146	-11.309	-11.282	-11.302	
ZnSe (I)	-10.740	-10.726	-10.901	-10.885	-10.959	-10.792
ZnSe (II)	-10.748	-10.737	-10.909	-10.893	-10.967	
ZnTe	- 9.344	- 9.343	- 9.492	- 9.319	- 9.578	- 9.584 ~ - 9.588
CdTe	- 9.376	- 9.391	- 9.547	- 9.586	- 9.694	- 9.516 ~ - 9.520

性の寄与  $\Delta E$  と  $\Delta B$  を次の様に得る。

$$\Delta E \equiv x \cdot E^{(\text{ion})} = E_{\text{es}} \left( 1 - \frac{\rho'}{a_0} \right) \quad (5)$$

$$\Delta B \equiv x \cdot B^{(\text{ion})} = \frac{16}{9 a_0^3} E_{\text{es}} \left( 1 - \frac{a_0}{2 \rho'} \right) \quad (6)$$

但し， $\rho' = 4 \rho / \sqrt{3}$  である。

前述の手続きによって，我々は，次の様に正四面体的配置をとる化合物の一原子当りの全結晶エネルギーと体積弾性率  $B$  を得る。

$$E = (1 - x) E^{(\text{cov})} + \Delta E \quad (7)$$

表 3 体積弾性率 ( $10^{12} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$  単位)

	calculated					observed
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	[42, 43]
AlP	1.053	1.019	0.989	0.939	0.897	
AlAs	0.959	0.930	0.909	0.850	0.811	
AlSb	0.671	0.642	0.637	0.580	0.551	0.593
GaP (I)	1.052	1.009	0.983	0.926	0.886	0.887
GaP (II)	1.024	0.994	0.967	0.909	0.868	
GaAs (I)	0.910	0.877	0.858	0.794	0.753	0.754
GaAs (II)	0.863	0.831	0.813	0.748	0.712	
GaSb (I)	0.614	0.583	0.579	0.518	0.490	0.563
GaSb (II)	0.630	0.599	0.597	0.536	0.509	
InP	0.862	0.833	0.821	0.762	0.740	0.725
InAs	0.689	0.654	0.652	0.588	0.556	0.579
InSb	0.550	0.520	0.524	0.466	0.444	0.465
ZnS (I)	1.141	1.093	1.067	0.979	0.943	0.784
ZnS (II)	1.063	1.021	0.984	0.901	0.875	
ZnSe (I)	0.780	0.731	0.720	0.645	0.626	0.595
ZnSe (II)	0.752	0.727	0.689	0.614	0.593	
ZnTe	0.671	0.626	0.625	0.559	0.528	0.509
CdTe	0.579	0.529	0.557	0.477	0.455	0.424



$$B = (1 - x) B^{(\text{cov})} + 4B \quad (8)$$

但し,  $E^{(\text{cov})}$  と  $B^{(\text{cov})}$  は我々の以前の研究〔9〕の共有結合力からの寄与である。数値計算の中で, 我々は全ての化合物に共通のパラメータ  $\rho'/a_0 = 0.1$  を採用する。そして, それはイオン結晶に関する標準の値である。我々は, イオン結合性の項が定量的に小さいために, パラメータ  $\rho'$  を得るために付加条件を導入しない。

部分的なイオン結合力の重み  $x$  について得られた結果は, 有効イオン電荷と共に表 1 に示される。我々は, 結晶エネルギー  $E$  と体積弾性率  $B$  に関して得られた結果を, それぞれ表 2 と 3 に示す。これらの表の中で, 誘電遮蔽関数に関する五つのモデル(i)~(v) といくつかの化合物に対して二つのモデル擬ポテンシャル(I), (II)に関するパラメータを使った計算結果は我々の以前の研究〔9〕と同じ表示で与えられ, 実験データと比較される。部分的なイオン結合力の得られた寄与は, 全結晶エネルギーに対しては大変小さく, 共有結合力の寄与のみを考えた場合と比較して, 体積弾性率の多少の増加をもたらす。AlP と AlAs の結晶エネルギーに関する計算結果は, 実験データと良く一致する。体積弾性率  $B$  の数値結果は, AlP と AlAs の典型的な理論値として定量的に役立つ。

### § 3 ダイナミカル行列への共有結合及びイオン結合の寄与

ジंकブレンド型化合物に関する波動ベクトル  $\mathbf{q}$  を持つ規準モードのフォノン振動数  $\nu(\mathbf{q})$  を決定するのに, 我々は,

$$\| D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \nu(\mathbf{q})^2 M_k \delta_{k,k'} \delta_{\alpha,\beta} \| = 0 \quad (9)$$

で与えられる六行六列の永年方程式を解く必要がある。ここで,  $M_k$  ( $k = 1, 2$ ) は  $k$  番目のイオンの質量である。ダイナミカル行列  $D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  は第二節における取扱いによる共有結合の寄与  $C_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  とイオン結合の寄与  $I_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  の和として与えられる。ダイナミカル行列の共有結合部分  $C_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  は, 力定数  $\varphi_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})$  を用いて

$$C_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = (1 - x) \sum_{\mathbf{h}} \varphi_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} \quad (10)$$

で与えられ, ここで,  $\mathbf{h}$  は格子ベクトルである。擬ポテンシャルに基づく我々の摂動論的手法で, 我々は, IV 族結晶からジंकブレンド型化合物へ次の様に拡張して力定数  $\varphi_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})$  を得る。

$$\varphi_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h}) = \left( \frac{3 h_\alpha h_\beta}{h^5} - \frac{\delta_{\alpha,\beta}}{h^3} \right) Z_k Z_{k'} e^2$$

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\mathbf{q}'} \frac{V_k(\mathbf{q}') V_{k'}(\mathbf{q}') \Pi(\mathbf{q}')}{\varepsilon(\mathbf{q}')} q'_\alpha q'_\beta e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{h}} \\
 & + \frac{1}{2NE_F} \sum_{\mathbf{G}=\{220\}} W_{\text{eff}}(\mathbf{G}) \sum_{\mathbf{q}'} \frac{1}{(\mathbf{G}/2)^2 - (\mathbf{G}/2 - \mathbf{q}')^2} \\
 & \times \frac{V_k(|\mathbf{G} - \mathbf{q}'|) V_{k'}(\mathbf{q}') + V_k(\mathbf{q}') V_{k'}(|\mathbf{G} - \mathbf{q}'|)}{\varepsilon(|\mathbf{G} - \mathbf{q}'|) \varepsilon(\mathbf{q}')} \\
 & \times \{ (\mathbf{G} - \mathbf{q}')_\alpha q'_\beta + q'_\alpha (\mathbf{G} - \mathbf{q}')_\beta \} \cos(\mathbf{q}' \cdot \mathbf{h}) \quad (11)
 \end{aligned}$$

(11) 式で,  $Z_k$  ( $k=1, 2$ ) は原子価であり,  $Z_1=3$  又は  $2$ ,  $Z_2=5$  又は  $6$  である。そして,  $N$  と  $E_F$  はそれぞれイオン数と Fermi エネルギーである。モデル擬ポテンシャル  $V_k(\mathbf{q}')$ , 誘電関数  $\varepsilon(\mathbf{q}')$ , 偏極部分  $\Pi(\mathbf{q}')$  と有効擬ポテンシャル Fourier 成分  $W_{\text{eff}}(\mathbf{G}=\{220\})$  に関しては, 我々の以前の研究〔9〕を参照されたい。(11) 式の右辺の第二項と第三項は,  $\mathbf{q}'$  についての積分を含んでいる。力定数  $\varphi_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})$  からダイナミカル行列  $C_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  を計算するのに我々はジंकブレンド型格子に対して Herman〔44〕によって与えられた表現を拡張する。

ダイナミカル行列のイオン結合の部分  $I_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  は, 静電 Coulomb 項  $E_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  と短距離的斥力の項  $R_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  の和として与えられる。静電項  $E_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  は長距離性を有し, 一般に次の様に Ewald の方法を用いて計算される。

$$\begin{aligned}
 E_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = & Z'_k Z'_{k'} e^2 \left[ \frac{2\pi q_\alpha q_\beta}{\Omega_0 q^2} e^{-q^2/(4\eta)} \right. \\
 & + \frac{2\pi}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G})_\alpha (\mathbf{q} + \mathbf{G})_\beta}{(\mathbf{q} + \mathbf{G})^2} e^{-(\mathbf{q} + \mathbf{G})^2/4\eta} e^{-i(1+\delta_{k,k'})\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}} \\
 & - \eta^{3/2} \sum_{\mathbf{h}} F^{\alpha\beta}(\sqrt{\eta} \{ \mathbf{h} + (1 - \delta_{k,k'}) \boldsymbol{\tau} \}) \left. \right] \\
 & \times e^{-i(1-\delta_{k,k'})\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}} \quad (12)
 \end{aligned}$$

ここで,

$$\begin{aligned}
 F^{\alpha\beta}(\mathbf{h}) = & \frac{h_\alpha h_\beta}{h^2} \left\{ \frac{3}{h^3} \text{erfc}(h) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{3}{h^2} + 2 \right) e^{-h^2} \right\} \\
 & - \delta_{\alpha,\beta} \left\{ \frac{1}{h^3} \text{erfc}(h) + \frac{2}{\sqrt{\pi} h^2} e^{-h^2} \right\} \quad (13)
 \end{aligned}$$

(12) 式において  $Z'_k$  ( $k=1, 2$ ) は有効イオン電荷であり, すなわち  $Z'_1 = -Z'_2 = Z_{\text{eff}}$  であり,

加賀屋弘子, 相馬俊信

$\Omega_0 (= \Omega/N = a_0^3/8)$  は原子当りの体積である。そして,  $\mathbf{G}$ ,  $\boldsymbol{\tau}$  と  $\boldsymbol{\eta}$  は逆格子ベクトル, 二つの互いに重なり合う fcc 格子を分離する対角線方向のベクトルすなわち  $(1, 1, 1)a_0/4$  の半分, そして, Ewald の方法での収れんパラメータである。(13) 式で,  $\text{erfc}(h)$  は誤差関数の余関数である。(13) 式の極限  $h \rightarrow 0$  をとると,

$$F^{\alpha\beta}(0) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \delta_{\alpha,\beta} \quad (14)$$

を得る。そして, 長波長極限  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  において,

$$E_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \left( \frac{3q_\alpha q_\beta}{q^2} - \delta_{\alpha,\beta} \right) \frac{2\pi Z'_k Z'_{k'} e^2}{3\Omega_0} \quad (15)$$

を得, 帯中心  $\Gamma$  で, 光学モードの振動数の分離は (2) 式で示される様に導びかれる。最後に, 短距離的斥力項  $R_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  は, 最近接原子配置  $h = h_1$  での力定数を用いて次の様に与えられる。

$$R_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{h=h_1} \left\{ \left( \frac{\delta_{\alpha,\beta}}{h} - \frac{h_\alpha h_\beta}{h^3} \right) \frac{dU(h)}{dh} + \frac{h_\alpha h_\beta}{h^2} \frac{d^2 U(h)}{dh^2} \right\} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} \quad (16)$$

ここで,

$$U(h) = \lambda e^{-h/\rho} \quad (17)$$

である。

#### § 4 フォノン分散関係の計算結果

(10), (12) と (16) 式を用いて, 我々はダイナミカル行列

$$D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = C_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + E_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + R_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \quad (18)$$

を得る。 $C_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  を計算するのに, 我々は Herman [44] による式によって第六近接までの力定数  $\varphi_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})$  を考慮に入れる。ジंकブレンド型格子の中で, 奇数番目の近接位置の異なるイオン間の相互作用は,  $C_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  と  $C_{21}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  に寄与する。一方, 偶数番目の近接位置の質量  $M_1$ , 原子価  $Z_1$  の同じイオン間の相互作用は  $C_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  に寄与し, 質量  $M_2$ , 原子価  $Z_2$  の

ものは  $C_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  に寄与する。Herman の記述法の中で、偶数番目の近接位置のイオン間力定数は、2nd n. n. で  $(\lambda_k, \mu_k, \nu_k)$ 、4th n. n. で  $(\lambda_k^{(2)}, \mu_k^{(2)})$  と 6th n. n. で  $(\lambda_k^{(4)}, \mu_k^{(4)}, \nu_k^{(4)}, \delta_k^{(4)})$  の様に  $k=1, 2$  の二種類に分けられる。GaP と ZnS に関して得られた力定数は、表 4 に示され、モデルポテンシャルと遮蔽関数の両方の異なる形による力定数の変動の幅が示される。そして、表 4 における 1st n. n. 力定数は  $R_{kk}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  の短距離的斥力項からの寄与も含む。

(9) 式と (18) 式を用いる事によって得られるフォノン分散曲線  $\nu(\mathbf{q})$  は、AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe に関して、それぞれ図 1 から 13 までに示される。これらの図の中で、我々は Hubbard 型近似を用いた計算結果を示す。他の異なる近似を用いた図 1 から 13 までのフォノン振動数の最大のずれは、帯境界 X または L での TA モードに関して約 10% に相当する。図中の点は、AlSb [32], GaP [14], GaAs [16], GaSb [20], InP [35], InAs [23], InSb [24], ZnS [27], ZnSe [28], ZnTe [27], CdTe [30] に対する中性子散乱による実験データ

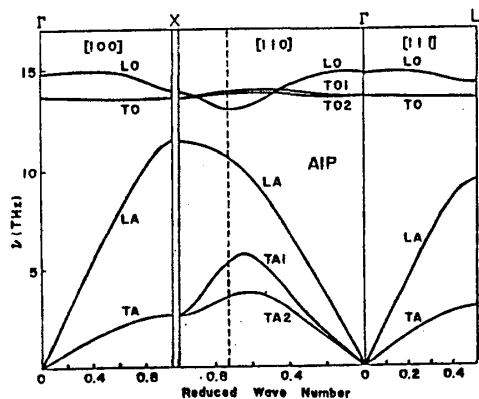


図 1

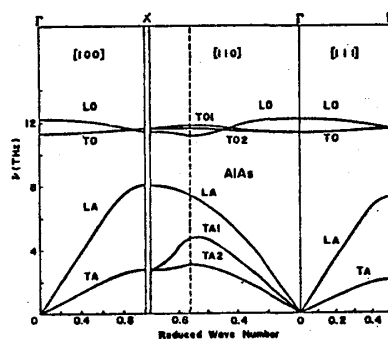


図 2

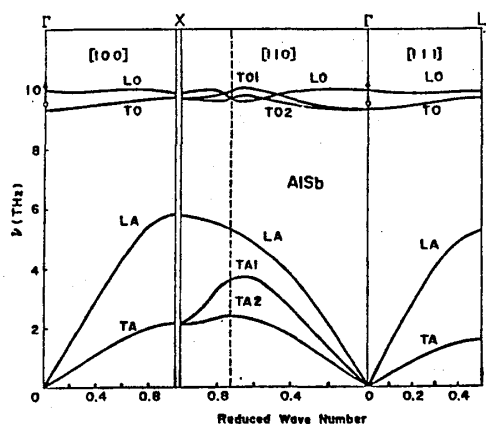


図 3

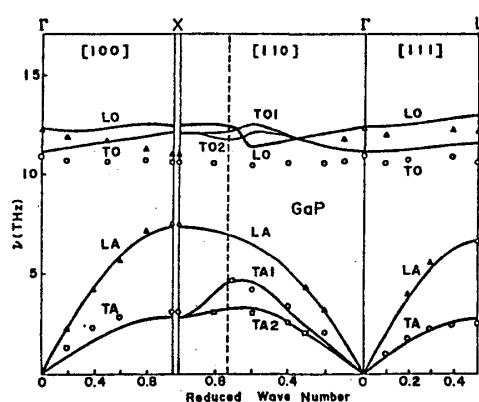


図 4

表 4 原子間力定数 ( $10^4 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  単位)

n. n.		GaP	ZnS
1 st	$\alpha$	4. 7138 ~ 5. 0423	3. 7462 ~ 3. 9931
	$\beta$	4. 0235 ~ 4. 6584	3. 2453 ~ 3. 7656
2 nd	$\lambda_1$	- 0. 3023 ~ - 0. 2369	- 0. 2010 ~ - 0. 1273
	$\mu_1$	0. 3471 ~ 0. 3680	0. 1166 ~ 0. 1422
	$\nu_1$	0. 1244 ~ 0. 2088	- 0. 0365 ~ 0. 0586
	$\lambda_2$	- 0. 7009 ~ - 0. 6508	- 1. 0550 ~ - 0. 8188
	$\mu_2$	1. 0225 ~ 1. 0382	1. 2971 ~ 1. 3472
	$\nu_2$	0. 4630 ~ 0. 5287	0. 3214 ~ 0. 6073
3 rd	$\lambda^{(1)}$	- 0. 1799 ~ - 0. 1676	- 0. 1761 ~ - 0. 1399
	$\mu^{(1)}$	0. 0099 ~ 0. 0117	0. 0055 ~ 0. 0108
	$\nu^{(1)}$	- 0. 0239 ~ - 0. 0226	- 0. 0228 ~ - 0. 0188
	$\delta^{(1)}$	- 0. 0717 ~ - 0. 0668	- 0. 0683 ~ - 0. 0565
4 th	$\lambda_1^{(2)}$	0. 0145 ~ 0. 0275	- 0. 0077 ~ 0. 0027
	$\mu_1^{(2)}$	- 0. 0084 ~ - 0. 0068	- 0. 0028 ~ - 0. 0019
	$\lambda_2^{(2)}$	0. 1092 ~ 0. 1165	0. 1336 ~ 0. 1615
	$\mu_2^{(2)}$	- 0. 0227 ~ - 0. 0224	- 0. 0318 ~ - 0. 0281
5 th	$\lambda^{(3)}$	0. 0703 ~ 0. 0706	0. 0536 ~ 0. 0545
	$\mu^{(3)}$	0. 0249 ~ 0. 0268	- 0. 0027 ~ 0. 0084
	$\nu^{(3)}$	0. 0840 ~ 0. 0858	0. 0448 ~ 0. 0562
	$\delta^{(3)}$	0. 0280 ~ 0. 0286	0. 0149 ~ 0. 0187
6 th	$\lambda_1^{(4)}$	- 0. 0296 ~ - 0. 0191	- 0. 0149 ~ - 0. 0130
	$\mu_1^{(4)}$	- 0. 0041 ~ - 0. 0019	- 0. 0021 ~ - 0. 0017
	$\nu_1^{(4)}$	- 0. 0164 ~ - 0. 0136	- 0. 0079 ~ - 0. 0073
	$\delta_1^{(4)}$	- 0. 0107 ~ - 0. 0052	- 0. 0057 ~ - 0. 0048
	$\lambda_2^{(4)}$	- 0. 0361 ~ - 0. 0347	- 0. 0443 ~ - 0. 0130
	$\mu_2^{(4)}$	- 0. 0015 ~ - 0. 0012	- 0. 0003 ~ 0. 0068
	$\nu_2^{(4)}$	- 0. 0335 ~ - 0. 0331	- 0. 0463 ~ - 0. 0382
	$\delta_2^{(4)}$	- 0. 0056 ~ - 0. 0048	- 0. 0041 ~ 0. 0120

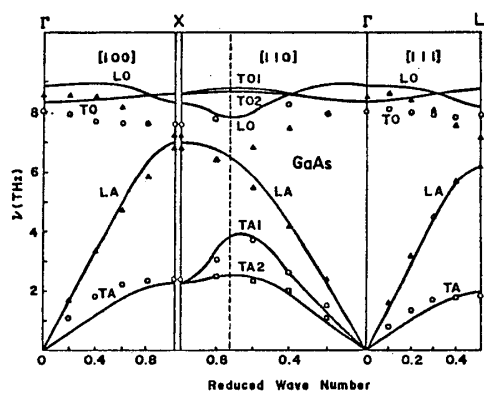


図 5

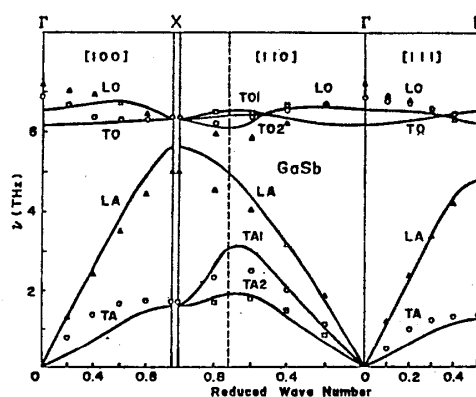


図 6

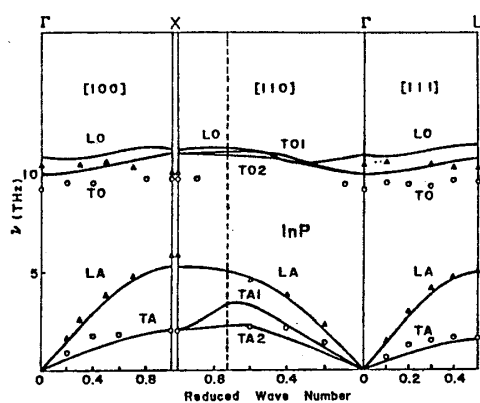


図 7

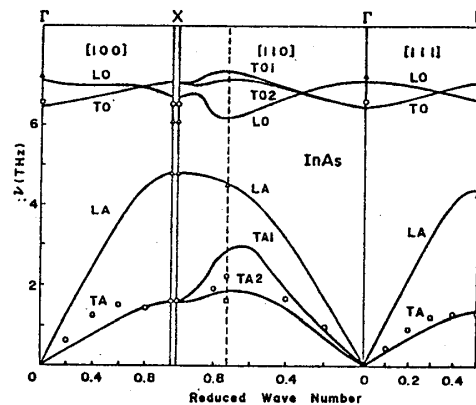


図 8

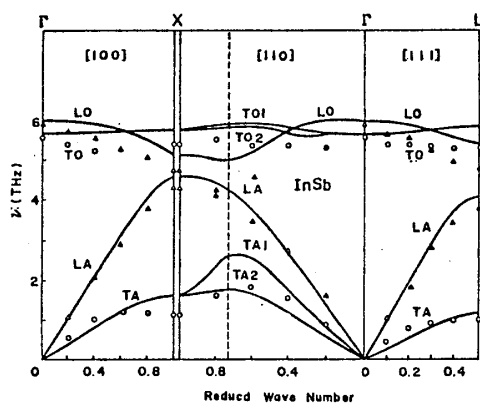


図 9

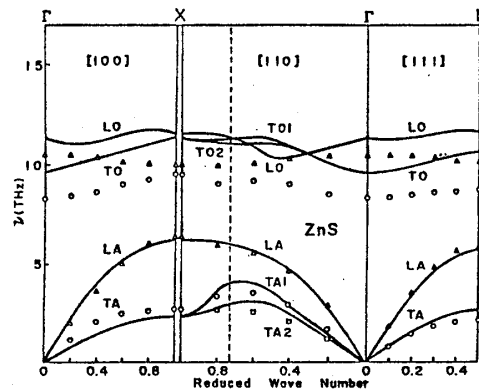


図 10

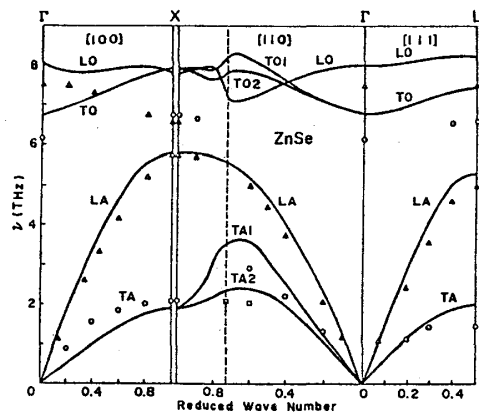


図 11

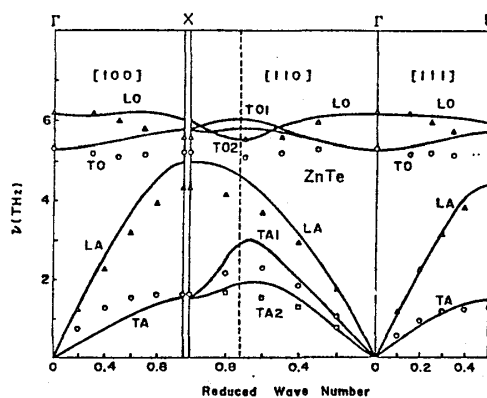


図 12

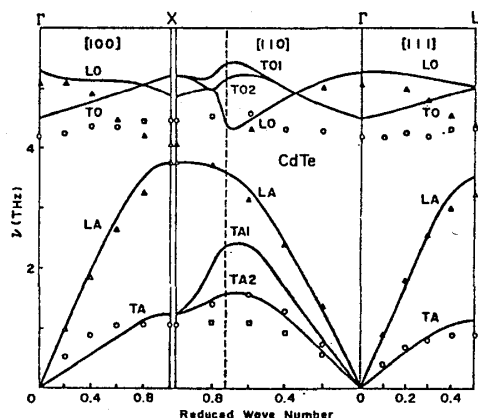


図 13

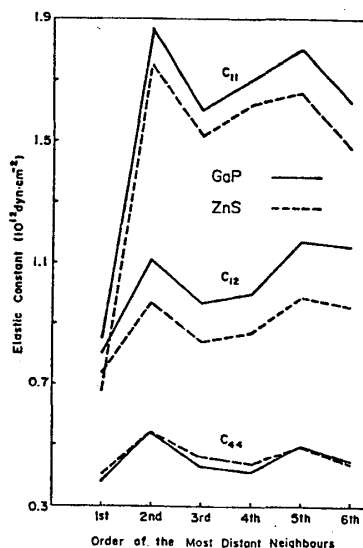


図 14

を示す。 $\Gamma$ 点での光学モードの分離を除いて、フォノン分散曲線への適合パラメータが導入されていないにもかかわらず、得られた曲線は実験値と一般に良く一致する。それ故、正四面体的配置をとる III-V 及び II-VI 族化合物の格子振動に関する我々の定式化は、これらの結晶の非調和性を研究するのに有効である。

最後に、我々は長波長極限の音響モードの弾性波の速度から得られた動的弾性定数について述べる。共有結合力は、(11)式の右辺の第三項に相当し、二体相互作用にはない、かなり長距離的力を含んでいる。したがって我々は、特に長波長フォノンに関する計算の収れん性について注意する必要がある。図 14 で、我々は、力定数の計算の中で考慮された、最も遠い近接の次数対フォノン分散曲線の極限  $q \rightarrow 0$  から得られた GaP と ZnS の動的弾性定数の関係を示す。これらの図から判断すると、収れんは、6th n. n. 近似でさえ長波長フォノンに関しては十分でない。これらの化合物の得られた、動的弾性定数  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{44}$ 、剪断定数  $C' =$

$(C_{11} - C_{12})/2$  と, 体積弾性率  $B_D = (C_{11} + C_{12})/3$  は, 表5に示され, 実験値と比較される。異なる近似を用いて得られた弾性定数の変動の幅はフォノン曲線のものよりも大きく, 実験値との一致は必ずしも良くない。

表5 動的弾性定数 ( $10^{12} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$  単位)

		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C'$	$B_D$
AlP	cal.	1.322 ~ 1.365	0.963 ~ 1.080	0.198 ~ 0.328	0.134 ~ 0.189	1.095 ~ 1.163
AlAs	cal.	1.061 ~ 1.104	0.883 ~ 0.986	0.195 ~ 0.299	0.049 ~ 0.099	0.954 ~ 1.013
AlSb	cal.	0.841 ~ 0.878	0.737 ~ 0.801	0.170 ~ 0.226	0.032 ~ 0.059	0.784 ~ 0.815
	obs.[45]	0.894	0.443	0.415	0.226	0.593
GaP	cal.	1.576 ~ 1.685	1.098 ~ 1.283	0.379 ~ 0.507	0.174 ~ 0.263	1.274 ~ 1.399
	obs.[46]	1.412	0.625	0.705	0.393	0.887
GaAs	cal.	1.171 ~ 1.272	0.828 ~ 0.961	0.253 ~ 0.285	0.155 ~ 0.207	0.968 ~ 1.050
	obs.[47]	1.188	0.537	0.594	0.324	0.754
GaSb	cal.	0.790 ~ 0.882	0.681 ~ 0.748	0.097 ~ 0.218	0.073 ~ 0.096	0.722 ~ 0.756
	obs.[48]	0.884	0.403	0.432	0.240	0.563
InP	cal.	0.942 ~ 0.984	0.778 ~ 0.834	0.263 ~ 0.300	0.054 ~ 0.103	0.847 ~ 0.870
	obs.[49]	1.011	0.561	0.456	0.225	0.711
InAs	cal.	0.801 ~ 0.895	0.629 ~ 0.712	0.165 ~ 0.191	0.069 ~ 0.112	0.714 ~ 0.748
	obs.[50]	0.833	0.453	0.396	0.190	0.579
InSb	cal.	0.560 ~ 0.646	0.478 ~ 0.539	0.134 ~ 0.166	0.036 ~ 0.073	0.515 ~ 0.548
	obs.[51]	0.667	0.364	0.302	0.151	0.465
ZnS	cal.	1.472 ~ 1.563	0.808 ~ 1.063	0.360 ~ 0.491	0.222 ~ 0.355	0.930 ~ 1.101
	obs.[52]	1.046	0.653	0.461	0.196	0.784
ZnSe	cal.	1.350 ~ 1.474	0.976 ~ 1.090	0.234 ~ 0.308	0.150 ~ 0.225	1.005 ~ 1.126
	obs.[52]	0.810	0.488	0.441	0.161	0.595
ZnTe	cal.	0.899 ~ 0.924	0.692 ~ 0.749	0.157 ~ 0.185	0.082 ~ 0.104	0.760 ~ 0.804
	obs.[53]	0.711	0.407	0.313	0.152	0.508
CdTe	cal.	0.657 ~ 0.681	0.545 ~ 0.591	0.108 ~ 0.144	0.042 ~ 0.056	0.582 ~ 0.621
	obs.[54]	0.535	0.368	0.199	0.083	0.424



参 考 文 献

- 1) V. Heine and R. O. Jones, J. Phys. C **2**, 719 (1969).
- 2) D. Weaire, phys. stat. sol. (b) **42**, 767 (1970).
- 3) J. E. Inglesfield, J. Phys. C **4**, 1003 (1971).
- 4) A. Morita, T. Soma and T. Takeda, J. Phys. Soc. Jpn **32**, 29 (1972).
- 5) T. Soma and A. Morita, J. Phys. Soc. Jpn **32**, 38 (1972).
- 6) T. Soma and A. Morita, J. Phys. Soc. Jpn **32**, 357 (1972).
- 7) G. L. Krasko and A. B. Makhnovetskii, phys. stat. sol. (b) **80**, 713 (1977).
- 8) G. L. Krasko and A. B. Makhnovetskii, phys. stat. sol. (b) **81**, 263 (1977).
- 9) T. Soma, J. Phys. C **11**, 2669 (1978).
- 10) K. Kunc, M. Balkanski and M. A. Nushimovici, phys. stat. sol. (b) **71**, 341 (1975).
- 11) M. Vandevyver and P. Plumelle, J. Phys. Chem. Solids **38**, 765 (1977).
- 12) J. L. Yarnell, J. L. Warren, R. G. Wenzel and P. J. Dean, Proc. Int. Conf. on Neutron Inelastic Scattering, Vol. **1**, p. 301, IAEA, Vienna (1968).
- 13) K. Kunc, M. Balkanski and M. A. Nusimovici, phys. stat. sol. (b) **72**, 229 (1975).
- 14) R. H. Borchers, K. Kunc, G. F. Alfrey and R. L. Hall, J. Phys. C **12**, 4699 (1979).
- 15) M. S. Kushwaha and S. S. Kushwaha, Can. J. Phys. **58**, 351 (1980).
- 16) G. Dolling and J. L. Waugh, *Lattice Dynamics*, ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, Oxford 1965 (p. 19).
- 17) K. C. Rustagi and W. Weber, Solid State Commun. **18**, 673 (1976).
- 18) A. M. Altshuler, Yu. Kh. Vekliv and A. D. Izotov, phys. stat. sol. (b) **68**, 165 (1975).
- 19) A. M. Altshuler, Yu. Kh. Vekliv and A. D. Izotov, phys. stat. sol. (b) **70**, 347 (1975).
- 20) M. K. Farr, J. G. Traylor and S. K. Sinha, Phys. Rev. B **11**, 1587 (1975).
- 21) P. H. Borchers and K. Kunc, J. Phys. C **11**, 4145 (1978).
- 22) N. S. Orlova, phys. stat. sol. (b) **103**, 115 (1981).
- 23) R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci and A. Zwick, Phys. Rev. B **22**, 4804 (1980).
- 24) D. L. Price, J. M. Rowe and R. M. Nicklow, Phys. Rev. B **3**, 1268 (1971).
- 25) M. S. Kushwaha and S. S. Kushwaha, J. Phys. Chem. Solids **41**, 489 (1980).
- 26) J. Bergsma, Phys. Lett. **32A**, 324 (1970).
- 27) N. Vegetatos, D. Wehe and J. King, J. Chem. Phys. **60**, 3613 (1974).
- 28) B. Hennoin, F. Moussa, G. Pepy and K. Kunc, Phys. Lett. **36A**, 376 (1971).
- 29) P. Plumelle and M. Vandevyver, Phys. Stat. Sol. (b) **73**, 271 (1976).
- 30) J. M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Prince and K. Zanio, Phys. Rev. B **10**, 671 (1974).